©Derwent Information

Detergents contg. acetylated hydroxy-carboxylic acid - useful as builder, allowing redn. or elimination of conventional binder or bleaching agent

Patent Number : DE4402051

International patents classification : C11D-003/20 C11D-003/39

• **Abstract** :

DE4402051 A Use as builders in washing or cleaning compsns. of partially and/or fully acetylated hydroxycarboxylic acids (or salts) (I) which: (i) can be in the lactone form; and (ii) have at least 4C together with at least 1 OH gp. and a max. of 2 acid gps..

Washing compsns. are claimed in which (I) is present as (a) a bleach actuator, with (I) being other than acetylated gluconic acid lactone when a peroxy bleaching agent is present; or (b) a (partial) substitute for zeolite, crystalline layered Na silicate or phosphate builders, the amt. of (I) in this case being above 20-50 wt.%.

ADVANTAGE - In addn. to acting as co-builders or substitute builders, (I) reduce the amt. of incrustation, and can replace conventional bleach activators such as tetraacetyl ethylene diamine in washing compsns. functioning at below 60deg.C. (Dwg.0/0)

• **Publication data** :

Patent Family : DE4402051 A1 19950727 DW1995-35 C11D-003/20 9p * AP: 1994DE-4402051 19940125

WO9520029 A1 19950727 DW1995-35 C11D-003/20 Ger 26p AP: 1995WO-EP00152 19950116 DSNW: JP US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

Priority n° : 1994DE-4402051 19940125

Covered countries : 18

Publications count : 2

Cited patents : DE2147780; DE3821417; EP-517969; JP05271696; WO9216493 01Jnl.Ref

• **Patentee & Inventor(s)** :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA

Inventor(s) : BLOCK C; HILL K; KAISER H; KOTTWITZ B; LIPHARD M; MOELLER H; NITSCH C; RATHS H

• **Accession codes** :

Accession N° : 1995-264398 [35]

Sec. Acc. n° CPI : C1995-120456

• **Derwent codes** :

Manual code : CPI: D11-B01D D11-B03 E07-A02B E07-A02F E07-A03C E10-C02F E10-C04D4 E10-C04D5 E10-C04F

Derwent Classes : D25 E13 E17

Compound Numbers : 9535-A2601-M 9535-A2601-U 9535-A2602-M 9535-A2602-U 9535-A2603-M 9535-A2603-U 9535-A2604-M 9535-A2604-U

• **Update codes** :

Basic update code :1995-35

Equiv. update code :1995-35

AU-677280 B 19970417 DW1997-23 C08F-222/02 FD: Previous Publ. AU9458592; Based on WO9415978 AP: 1994AU-0058592 19940104
DE59402444 G 19970522 DW1997-26 C08F-222/00 FD: Based on EP-682676; Based on WO9415978 AP: 1994DE-5002444 19940104; 1994EP-0904620 19940104; 1994WO-EP00006 19940104
ES2082734 T3 19970916 DW1997-44 C08F-222/00 FD: Based on EP-682676 AP: 1994EP-0904620 19940104
RO-112877 B1 19980130 DW1998-32 C08F-222/00 FD: Based on WO9415978 AP: 1994WO-EP00006 19940104; 1995RO-0001297 19940104
US5830956 A 19981103 DW1998-51 C08F-220/04 FD: Based on WO9415978 AP: 1994WO-EP00006 19940104; 1995US-0535287 19950823
MX-187016 B 19971113 DW1999-34 C08F-222/000 AP: 1994MX-0000314 19940106
IL-108088 A 19991028 DW2000-04 C08F-002/10 AP: 1993IL-0108088 19931220
RU2126019 C1 19990210 DW2000-21 C08F-220/00 AP: 1995RU-0115512 19940104
NO-308475 B1 20000918 DW2000-54 C08F-222/00 FD: Previous Publ. NO9502791 AP: 1994WO-EP00006 19940104; 1995NO-0002791 19950713
SK-281057 B6 20001107 DW2001-02 C08F-222/00 FD: Previous Publ. SK9500881 AP: 1994WO-EP00006 19940104; 1995SK-0000881 19940104
Priority n° : 1993DE-4300772 19930114
Covered countries : 44
Publications count : 27
Cited patents : DE2659422; EP-103254; EP-377448; EP-398724; EP-497611; US3887480

• Accession codes :
Accession N° : 1994-235530 [29]
Sec. Acc. n° CPI : C1994-107187

• Derwent codes :
Manual code : CPI: A04-F04A A04-F05 A09-A07 A10-B01 A10-E09 D04-A03 D04-B D07-B D11-A01A D11-B01 D11-B03 D11-D01 D11-D06 F01-B01 F01-H06A F03-B01 F03-F33 F03-J03 F05-A04 H01-D06
Derwent Classes : A14 A87 A97 D15 D18 D25 F06 F09 H01

• Update codes :
Basic update code :1994-29
Equiv. update code :1994-30; 1994-42; 1994-44; 1995-40; 1995-41; 1995-51; 1996-05; 1996-06; 1996-08; 1996-21; 1997-26; 1997-44; 1998-32; 1998-51; 1999-34; 2000-04; 2000-21; 2000-54; 2001-02

Others :
API Access. Nbr *API 9960435*

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) **Internationale Patentklassifikation** 6 : C11D 3/20, 3/39

A1

(11) **Internationale Veröffentlichungsnummer:** WO 95/20029

(43) **Internationales Veröffentlichungsdatum:** 27. Juli 1995 (27.07.95)

(21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP95/00152

(22) **Internationales Anmeldedatum:** 16. Januar 1995 (16.01.95)

(30) **Prioritätsdaten:**
P 44 02 051.1 25. Januar 1994 (25.01.94) DE

(71) **Anmelder** *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).

(72) **Erfinder; und**
(75) **Erfinder/Anmelder** *(nur für US)*: NITSCH, Christian [DE/DE]; Otto-Hahn-Strasse 185, D-40591 Düsseldorf (DE). KOTTWITZ, Beatrix [DE/DE]; Urdenbacher Allee 51, D-40593 Düsseldorf (DE). HILL, Karlheinz [DE/DE]; Am Hasenbusch 1, D-40699 Erkrath (DE). MÖLLER, Hinrich [DE/DE]; Haydnstrasse 27, D-40789 Monheim (DE). LIPHARD, Maria [DE/DE]; Hülsebergstrasse 19, D-45279 Essen (DE). BLOCK, Christian [DE/DE]; Domstrasse 41, D-50668 Köln (DE). KAISER, Heribert [DE/DE]; Lorettostrasse 18, D-40219 Düsseldorf (DE). RATHS, Hans-Christian [DE/DE]; Nelly-Sachs-Strasse 13, D-40789 Monheim (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten:** JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) **Title:** BUILDERS FOR WASHING OR CLEANING AGENTS

(54) **Bezeichnung:** GERÜSTSTOFF FÜR WASCH- ODER REINIGUNGSMITTEL

(57) **Abstract**

The aim is to discover effective builders for washing or cleaning agents which not only prevent or reduce the formation of incrustations but also exhibit polyfunctional, or at least bifunctional effects important to washing or cleaning agents. Such builders are acetylated hydroxycarboxylic acids or their salts which may be present in lacton form and which contain at least 4 carbon atoms and at least one hydroxy group and a maximum of two acid groups. In agents, especially washing agents containing these builders, it is also possible to reduce the proportion of prior art bleaching activators or prior art bleaching activators can be replaced by these substances.

(57) **Zusammenfassung**

Es sollten effektive Gerüststoffe für Wasch- oder Reinigungsmittel gefunden werden, die jedoch nicht nur eine Ausbildung von Inkrustationen verhindern oder verringern, sondern welche polyfunktionelle, zumindest aber bifunktionelle Wirkungen zeigen, die für Wasch- oder Reinigungsmittel von Interesse sind. Derartige Gerüststoffe sind acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxy-Gruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. In Mitteln, insbesondere in Waschmitteln, welche diese Gerüststoffe enthalten, kann außerdem der Gehalt an herkömmlichen Bleichaktivatoren reduziert werden bzw. können herkömmliche Bleichaktivatoren durch diese Substanzen ersetzt werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	**GA**	Gabon	**MR**	Mauretanien
AU	Australien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MW**	Malawi
BB	Barbados	**GE**	Georgien	**NE**	Niger
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**NL**	Niederlande
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland	**NO**	Norwegen
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**NZ**	Neuseeland
BJ	Benin	**IE**	Irland	**PL**	Polen
BR	Brasilien	**IT**	Italien	**PT**	Portugal
BY	Belarus	**JP**	Japan	**RO**	Rumänien
CA	Kanada	**KE**	Kenya	**RU**	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KG**	Kirgisistan	**SD**	Sudan
CG	Kongo	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CH	Schweiz	**KR**	Republik Korea	**SI**	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	**KZ**	Kasachstan	**SK**	Slowakei
CM	Kamerun	**LI**	Liechtenstein	**SN**	Senegal
CN	China	**LK**	Sri Lanka	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**TG**	Togo
CZ	Tschechische Republik	**LV**	Lettland	**TJ**	Tadschikistan
DE	Deutschland	**MC**	Monaco	**TT**	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	**MD**	Republik Moldau	**UA**	Ukraine
ES	Spanien	**MG**	Madagaskar	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	**ML**	Mali	**UZ**	Usbekistan
FR	Frankreich	**MN**	Mongolei	**VN**	Vietnam

"Gerüststoff für Wasch- oder Reinigungsmittel"

Die Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter Hydroxycarbonsäure-Derivate als Gerüststoffe in Wasch- oder Reinigungsmitteln sowie spezielle Wasch- oder Reinigungsmittel, welche diese Hydroxycarbonsäure-Derivate enthalten.

Aus ökologischen Gründen nimmt die Bedeutung von Gerüststoffen, die biologisch abbaubar sind und entweder allein oder in Kombination mit herkömmlichen Gerüststoffen eingesetzt werden, zu. Dies schlägt sich auch in der Zahl der Patentanmeldungen nieder. So beschreibt die europäische Patentanmeldung EP-A-0 448 298 Waschmittel, die Zeolith und 3 bis 18 Gew.-% Natriumcitrat enthalten, wobei Zeolith und Citrat in einem bestimmten Gewichtsverhältnis eingesetzt werden. In diesen Mitteln können Polyacrylate durch Citrate ohne Einbußen in der Waschleistung ersetzt werden.

Aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-40 22 005 ist bekannt, daß Mittel, welche als Gerüststoff den Komplexbildner Citrat und Polyacrylat oder Copolymere der Acrylsäure enthalten, eine bessere Leistung bezüglich der Gewebeasche aufweisen als Mittel, die nur Zeolith oder eine Mischung aus Zeolith und Phosphat als Gerüststoff aufweisen.

Die älteren deutschen Patentanmeldungen P 42 28 043.5 und P 42 28 044.3 beschreiben Waschmittel, welche als Gerüststoffe Zeolith und zusätzlich Polyhydroxymonocarbonsäuren bzw. deren Salze oder Polyhydroxydicarbonsäuren bzw. deren Salze enthalten, welche 4 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und an jedem Kohlenstoffatom, das keine Carboxylgruppe oder Ketogruppe trägt, eine Hydroxy-Gruppe aufweisen. Die Polyhydroxymonocarbonsäuren können dabei auch als Lactone vorliegen. Derartige Kombinationen weisen bezüglich der Inkrustationsinhibierung Vorteile gegenüber Waschmitteln, welche als Gerüststoffe Zeolith und Citrat enthalten, auf.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 525 239 sind acetylierte Mischungen aus Sorbitol und Mannitol bekannt, die als Bleichaktivatoren ein-

gesetzt werden können und gleichzeitig in Wasch- oder Reinigungsmitteln die Ausbildung von Inkrustationen verringern.

In der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 517 696 werden Bleichaktivatoren und Waschmittel beansprucht, welche Peroxybleichmittel und Bleichaktivatoren enthalten, die sich von Gluconsäurelactonen oder Gluconsäureamiden ableiten. Es wird jedoch nicht offenbart, daß Gluconsäurelactone polyfunktionelle Verbindungen sind, die in bleichmittelhaltigen Wasch- oder Reinigungsmitteln auch zur Inkrustationsinhibierung beitragen.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, weitere effektive Gerüststoffe für Wasch- oder Reinigungsmittel zu finden, die jedoch nicht nur bei ihrer Anwendung eine Ausbildung von Inkrustationen verhindern oder verringern, sondern welche polyfunktionelle, zumindest aber bifunktionelle Wirkungen zeigen, die für Wasch- oder Reinigungsmittel von Interesse sind.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend die Verwendung von teil- und/oder vollacetylierten Hydroxycarbonsäuren und/oder deren Salzen, welche gegebenenfalls in Lactonform vorliegen können, als Gerüststoffe in Wasch- oder Reinigungsmitteln. Dabei sind alle Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze und Hydroxycarbonsäurelactone geeignet, welche mindestens 4 Kohlenstoffatome, mindestens eine Hydroxy-Gruppe und maximal 2 Säuregruppen enthalten. Da einige der bevorzugten Hyxdroxycarbonsäuren zur Lactonbildung neigen, wird im folgenden zur Vereinfachung der Beschreibung als Oberbegriff nur noch von Hydroxycarbonsäuren die Rede sein, wobei dieser Oberbegriff im Rahmen dieser Erfindung auch die beanspruchten Lactone umfassen soll. Die Salze können insbesondere als Alkalimetallsalze, wie Natrium- und/oder Kaliumsalze, als Ammoniumsalze oder als organisch modifizierte Ammoniumsalze eingesetzt werden. Im Rahmen der Verwendung der erfindungsgemäßen Substanzen in Reinigungsmitteln, insbesondere in Geschirrspülmitteln, können auch die Magnesiumsalze aufgrund ihres Löslichkeitsverhaltens von Interesse sein. Im allgemeinen wird man jedoch die Substanzen in ihrer Säureform einsetzen. Bei ihrer Verwendung in Wasch- oder Reinigungsmitteln werden sie im alkalischen Milieu ohnehin in die Salzform überführt, so daß eine vorherige Neutralisation der Säuren nicht erforderlich ist.

Bevorzugte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze weisen mindestens 6 Kohlenstoffatome auf. Besonders bevorzugt sind Hydroxycarbonsäuren, welche Polyhydroxydicarbonsäuren und insbesondere Polyhydroxymonocarbonsäuren darstellen. Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung von acetylierten Polyhydroxycarbonsäuren erwiesen, die mindestens 3, vorzugsweise mindestens 4 Hydroxy-Gruppen aufweisen, die teilweise oder vollständig acetyliert sind, wobei die vollacetylierten Verbindungen besonders bevorzugt sind. Von diesen besonders bevorzugten acetylierten Hydroxycarbonsäuren weisen wiederum Verbindungen, welche als Teilstruktur einen 5-Ring oder einen 6-Ring sowie eine Seitenkette mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen beinhalten, besonders vorteilhafte Eigenschaften auf. Zu diesen Verbindungen zählen beispielsweise Tetraacetylgalactonsäurelacton, Tetraacetylglucuronsäure, Pentaacetylglucoheptonsäurelacton, Octaacetyllactobionsäure und vollacetyliertes Gluconsäurelacton. Dabei war es insbesondere überraschend, daß diese acetylierten Hydroxycarbonsäuren ein wesentlich höheres Calciumbindevermögen aufweisen als die in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 525 239 beschriebenen acetylierten Mischungen aus Sorbitol und Mannitol.

Die Herstellung der teil- oder vollacetylierten Hydroxycarbonsäuren kann im allgemeinen nach der Art des Standes der Technik durch Umsetzen der Säuren mit einer entsprechenden Menge Essigsäure oder Essigsäureanhydrid bei Raumtemperatur oder mäßig erhöhten Temperaturen hergestellt werden. Falls eine Vollacetylierung angestrebt wird, ist ein Überschuß an Essigsäureanhydrid in zwei- bis fünffacher Menge, bezogen auf die zu acetylierenden Hydroxy-Gruppen, empfehlenswert. Anschließend wird als Katalysator eine anorganische Säure, vorzugsweise Salzsäure oder Schwefelsäure und insbesondere konzentrierte Schwefelsäure, unter Temperaturkontrolle zugesetzt. Nach erfolgter Reaktion kann die Reaktionsmischung noch mehrere, beispielsweise 2 bis 10 Stunden, bei erhöhten Temperaturen von vorzugsweise 80 bis 160 °C und insbesondere von 100 bis 150 °C nachgerührt werden. Das im Überschuß eingesetzte Anhydrid kann anschließend problemlos mit üblichen Methoden aus der Reaktionsmischung entfernt werden.

Überraschenderweise hat es sich gezeigt, daß die genannten teil- und/oder vollacetylierten Hydroxycarbonsäuren polyfunktionelle Wirkungen aufweisen.

So zeigen sie teilweise ähnliche Effekte wie herkömmliche Bleichaktivatoren, beispielsweise Tetraacetylethylendiamin, so daß in Peroxybleichmittel-haltigen Wasch- oder Reinigungsmitteln, die üblicherweise zum Waschen oder Reinigen bei Temperaturen unterhalb 60 °C einen Bleichaktivator aufweisen, auf herkömmliche Bleichaktivatoren verzichtet oder deren Gehalt zumindest reduziert werden kann. Die acetylierten Hydroxycarbonsäuren eignen sich daher insbesondere zum Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln, welche Bleichmittel, vorzugsweise Peroxybleichmittel enthalten. Dies zeigt sich bei der Anwendung von Waschmitteln, insbesondere bei granularen Waschmitteln mit erhöhten Schüttgewichten, eindeutig bei der Entfernung von bleichbaren Anschmutzungen, vor allem von bekannten Problemanschmutzungen wie beispielsweise Rotwein.

In weiteren Ausführungsformen der Erfindung werden daher spezielle Wasch- oder Reinigungsmittel beansprucht, welche die genannten Gerüststoffe enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Wasch- oder Reinigungsmittel, das teil- und/oder vollacetylierte Hydroxycarbonsäuren und/oder deren Salze, welche gegebenenfalls in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxy-Gruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten, als Gerüststoffe enthält mit der Maßgabe, daß es frei von Peroxybleichmitteln ist.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird ein Wasch- oder Reinigungsmittel beansprucht, daß Peroxybleichmittel und zusätzlich teil- und/oder vollacetylierte Hydroxycarbonsäuren und/oder deren Salze, welche gegebenenfalls in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxy-Gruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten, unter Ausschluß von acetylierten Gluconsäurelactonen enthält.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Mittel an teil- und/oder vollacetylierten Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salzen kann dabei in einem breiten Rahmen variieren und beträgt beispielsweise 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise bis 20 Gew.-% und insbesondere 1 bis 15 Gew.-%. Hohe Mengen oberhalb von 20 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% sind dabei vorteilhafterweise in solchen Mitteln enthalten, in denen diese acetylierten Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze als Teilsubstitut oder Substitut für Zeolithe, kristalline schichtförmige Natriumsilikate und/oder Phosphate enthalten. Es ist jedoch bevorzugt, daß die acetylierten Hydrocarbonsäuren bzw. deren Salze als Cobuilder zusätzlich zu den üblichen Gerüststoffen in den Mitteln enthalten sind.

Für alle genannten Mittel, insbesondere für Waschmittel und maschinelle Geschirrspülmittel, gilt, daß sie vorzugsweise Peroxybleichmittel wie Perborat oder Percarbonat und diese insbesondere in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% enthalten. In diesen Fällen sollen die Mittel jedoch keine acetylierten Gluconsäurelactone enthalten. Geschirrspülmittel können auch Aktivchlorverbindungen als Bleichmittel aufweisen; dann ist auch der Einsatz von acetylierten Gluconsäurelactonen zugelassen.

Die Mittel können - falls gewünscht - zusätzlich weitere übliche Bleichaktivatoren enthalten. Insbesondere im Fall der maschinellen Geschirrspülmittel ist es aber bevorzugt, keine zusätzlichen Bleichaktivatoren einzusetzen. In allen anderen Ausführungsformen ist es möglich, aber nicht unbedingt erforderlich, zusätzliche Bleichaktivatoren wie beispielsweise Tetraacetylethylendiamin einzusetzen. In diesen Fällen ist der Gehalt der Mittel an acetylierten Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salzen gleichzeitig vorzugsweise auf maximal 10 Gew.-% und insbesondere auf maximal 5 Gew.-% beschränkt.

Die erfindungsgemäßen Mittel können außerdem alle üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzten Inhaltsstoffe, beispielsweise anionische, nichtionische, kationische, amphotere und/oder nichtionische Tenside, herkömmliche Gerüststoffe sowie Cobuilder, Bleichmittel, in Wasser alkalisch reagierende Salze, Löslichkeitsverbesserer wie herkömmliche Hydrotrope oder Polyalkylenglykole, beispielsweise Polyethylenglykole, Schauminhibitoren, optische Aufheller, Enzyme und Enzymstabilisatoren,

geringe Mengen an neutralen Füllsalzen sowie Farb- und Duftstoffe enthalten.

Der Gehalt der Mittel an anionischen und nichtionischen Tensiden einschließlich Seife beträgt dabei vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, vorteilhafterweise 12 bis 35 Gew.-% und insbesondere 15 bis 30 Gew.-%. Der Gehalt an Tensiden ist in maschinellen Geschirrspülmitteln hingegen vorzugsweise auf maximal 10 Gew.-% beschränkt. Hier ist der Einsatz von nichtionischen Tensiden insbesondere bevorzugt.

Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen beispielsweise C_9-C_{13}-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12}-C_{18}-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12}-C_{18}-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Die Sulfonatgruppe ist dabei über die gesamte Kohlenstoffkette statistisch verteilt, wobei die sekundären Alkansulfonate überwiegen. Geeignet sind auch die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate). Insbesondere kommen Ester von α-Sulfofettsäuren, die durch α-Sulfonierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 8 bis 20 C-Atomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen hergestellt werden, in Betracht. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um die α-sulfonierten Ester der hydrierten Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, wobei auch Sulfonierungsprodukte von ungesättigten Fettsäuren, beispielsweise Ölsäure, in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen nicht oberhalb etwa 2 bis 3 Gew.-%, vorhanden sein können. Insbesondere sind α-Sulfofettsäurealkylester bevorzugt, die eine Alkylkette mit nicht mehr als 4 C-Atomen in der Estergruppe aufweisen, beispielsweise Methylester, Ethylester, Propylester und Butylester. Mit besonderem Vorteil werden die Methylester der α-Sulfofettsäuren (MES) eingesetzt. Weitere geeignete Aniontenside sind die durch Esterspaltung der α-Sulfofettsäurealkylester erhältlichen α-Sulfofettsäuren bzw. ihre Di-Salze. Die Mono-Salze der α-Sulfofettsäurealkylester fallen schon bei ihrer

großtechnischen Herstellung als wäßrige Mischung mit begrenzten Mengen an Di-Salzen an. Auch Mischungen von Mono-Salzen und Di-Salzen mit weiteren Tensiden, beispielsweise mit Alkylbenzolsulfonat oder Alkylsulfaten, sind bevorzugt.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung durch ein Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure. Geht man dabei von Fetten und Ölen, also natürlichen Gemischen unterschiedlicher Fettsäureglycerinester aus, so ist es erforderlich, die Einsatzprodukte vor der Sulfierung in an sich bekannter Weise mit Wasserstoff weitgehend abzusättigen, d.h. auf Iodzahlen kleiner 5, vorteilhafterweise kleiner 2 zu härten. Typische Beispiele geeigneter Einsatzstoffe sind Palmöl, Palmkernöl, Palmstearin, Olivenöl, Rüböl, Korianderöl, Sonnenblumenöl, Baumwollsaatöl, Erdnußöl, Leinöl, Lardöl oder Schweineschmalz. Aufgrund ihres hohen natürlichen Anteils an gesättigten Fettsäuren hat es sich jedoch als besonders vorteilhaft erwiesen, von Kokosöl, Palmkernöl oder Rindertalg auszugehen. Die Sulfierung der gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen oder der Mischungen aus Fettsäureglycerinestern mit Iodzahlen kleiner 5, die Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen enthalten, erfolgt vorzugsweise durch Umsetzung mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließender Neutralisierung mit wäßrigen Basen, wie sie in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/09009 angegeben ist.

Die Sulfierprodukte stellen ein komplexes Gemisch dar, das Mono-, Di- und Triglyceridsulfonate mit α-ständiger und/oder innenständiger Sulfonsäuregruppierung enthält. Als Nebenprodukte bilden sich sulfonierte Fettsäuresalze, Glyceridsulfate, Glycerinsulfate, Glycerin und Seifen. Geht man bei der Sulfierung von gesättigten Fettsäuren oder gehärteten Fettsäureglyce-

rinestergemischen aus, so kann der Anteil der α-sulfonierten Fettsäure-Disalze je nach Verfahrensführung durchaus bis etwa 60 Gew.-% betragen.

Geeignete Tenside vom Sulfat-Typ sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs. Als Alk(en)ylsulfate werden die Schwefelsäurehalbester der C_{12}-C_{18}-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol, oder der C_{10}-C_{20}-Oxoalkohole, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C_{16}-C_{18}-Alk(en)ylsulfate insbesondere bevorzugt. Dabei kann es auch von besonderem Vorteil und insbesondere für maschinelle Waschmittel von Vorteil sein, C_{16}-C_{18}-Alk(en)ylsulfate in Kombination mit niedriger schmelzenden Aniontensiden und insbesondere mit solchen Aniontensiden, die einen niedrigeren Krafft-Punkt aufweisen und bei relativ niedrigen Waschtemperaturen von beispielsweise Raumtemperatur bis 40 °C eine geringe Kristallisationsneigung zeigen, einzusetzen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel daher Mischungen aus kurzkettigen und langkettigen Fettalkylsulfaten, vorzugsweise Mischungen aus C_{12}-C_{14}-Fettalkylsulfaten oder C_{12}-C_{18}-Fettalkylsulfaten mit C_{16}-C_{18}-Fettalkylsulfaten und insbesondere C_{12}-C_{16}-Fettalkylsulfaten mit C_{16}-C_{18}-Fettalkylsulfaten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden jedoch nicht nur gesättigte Alkylsulfate, sondern auch ungesättigte Alkenylsulfate mit einer Alkenylkettenlänge von vorzugsweise C_{16} bis C_{22} eingesetzt. Dabei sind insbesondere Mischungen aus gesättigten, überwiegend aus C_{16} bestehenden sulfierten Fettalkoholen und ungesättigten, überwiegend aus C_{18} bestehenden sulfierten Fettalkoholen bevorzugt, beispielsweise solche, die sich von festen oder flüssigen Fettalkoholmischungen des Typs HD-Ocenol (R) (Handelsprodukt des Anmelders) ableiten. Dabei sind Gewichtsverhältnisse von Alkylsulfaten zu Alkenylsulfaten von 10:1 bis 1:2 und insbesondere von etwa 5:1 bis 1:1 bevorzugt.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_7-C_{21}-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_9-C_{11}-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12}-C_{18}-Fettalkohole mit 2 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Waschmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Bevorzugte Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C_8- bis C_{18}-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Bevorzugte granulare Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten als anionische Tenside Alkylbenzolsulfonat und/oder Alkylsulfat, vorzugsweise Fettalkylsulfat, und/oder sulfierte Fettsäureglycerinestern. Insbesondere sind hierbei Mittel bevorzugt, die als anionische Tenside Alkylsulfate und/oder Alkylbenzolsulfonate enthalten.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 8 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 5 Gew.-%, in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 bis 100 Gew.-% aus gesättigten C_{12}-C_{24}-Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind.

Die anionischen Tenside und Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die granularen Wasch- oder Reinigungsmittel zusätzlich zu den anionischen Tensiden auch nichtionische Tenside, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 2 bis 12 Gew.-%.

Als nichtionische Tenside dienen vorzugsweise ethoxylierte und/oder propoxylierte Alkohole, die sich von primären Alkoholen mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol ableiten, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann, bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkohol-resten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12}-C_{14}-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_9-C_{11}-Alkohol mit 7 EO, C_{13}-C_{15}-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12}-C_{18}-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12}-C_{14}-Alkohol mit 3 EO und C_{12}-C_{18}-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen

bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit alkoxylierten Fettalkoholen und/oder Alkylglykosiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),

$$R^2\text{-}CO\text{-}N(R^3)\text{-}[Z] \qquad (I)$$

in der R^2CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^3 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith NaA in Waschmittelqualität. Geeignet sind jedoch auch Zeolith NaX , Zeolith P sowie Mischungen aus A, X

und/oder P. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C_{12}-C_{18}-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C_{12}-C_{14}-Fettalkohole mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierte Isotridecanole. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Geeignete Substitute bzw. Teilsubstitute für Phosphate und Zeolithe sind kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der Formel $NaMSi_xO_{2x+1}\cdot yH_2O$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl ß- als auch δ-Natriumdisilikate $Na_2Si_2O_5\cdot yH_2O$ bevorzugt, wobei ß-Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist.

Der Gehalt der Mittel an Zeolithen und/oder kristallinen schichtförmigen Natriumsilikaten in beliebigen Gewichtsverhältnissen beträgt vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-% und insbesondere 25 bis 50 Gew.-%, falls diese Inhaltsstoffe nicht durch die erfindungsgemäß verwendeten Hydroxycarbonsäure-Derivate teilweise bis vollständig ersetzt werden. Maschinelle Geschirrspülmittel enthalten vorzugsweise keinen Zeolith, sondern Phosphate und/ oder kristalline schichtförmige Natriumsilikate in einem beliebigen Gewichtsverhältnis.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise polymere Polycarboxylate. Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispiels-

weise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000.

Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere 1 bis 5 Gew.-%. Aufgrund der guten Buildereigenschaften der erfindungsgemäß eingesetzten acetylierten Hydroxycarbonsäuren deren Salzen ist der Einsatz von Cobuildern wie (co-)polymeren Polycarboxylaten nicht zwingend erforderlich. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Mittel, insbesondere Waschmittel, daher frei von (co-)polymeren Polycarboxylaten. Sollen jedoch zusätzliche Cobuilder eingesetzt werden, so sind insbesondere biologisch abbaubare Terpolymere, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate (P 43 00 772.4) oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate (P 42 21 381.9) enthalten, bevorzugt. Weitere geeignete Buildersysteme sind Oxidationsprodukte von carboxylgruppenhaltigen Polyglucosanen und/oder deren wasserlöslichen Salzen, wie sie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/08251 beschrieben werden oder deren Herstellung beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/16110 oder der älteren deutschen Patentanmeldung P 43 30 393.0 beschrieben wird.

Zu den geeigneten organischen Gerüststoffen zählen selbstverständlich auch Polycarbonsäuren bzw. deren Salze, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Während diese Polycarboxylate, insbesondere Citrat, in bevorzugten

Waschmitteln aufgrund der guten (Co-)Builderwirkungen der erfindungsgemäß eingesetzten Hydroxycarbonsäure-Derivate allenfalls in untergeordneten Mengen enthalten sind, beispielsweise in Mengen bis 5 Gew.-%, wie 2 oder 3 Gew.-%, können diese Polycarboxylate in maschinellen Geschirrspülmitteln von hoher Bedeutung sein, da sie auch Phosphate zu ersetzen vermögen. Ihr Gehalt in maschinellen Geschirrspülmitteln kann sogar daher bei 20 bis 60 Gew.-%, aber auch deutlich darunter, liegen.

Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, amorphe Silikate oder Mischungen aus diesen; insbesondere werden Alkalicarbonat und amorphes Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis Na_2O : SiO_2 von 1:1 bis 1:4,5, vorzugsweise von 1:2 bis 1:3,5, eingesetzt. Der Gehalt der Mittel an Natriumcarbonat beträgt dabei vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 5 und 15 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilikat beträgt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%. In den bevorzugten niederalkalischen Geschirrspülmitteln werden jedoch bevorzugt Bicarbonate, insbesondere Natriumbicarbonat eingesetzt. Sein Anteil in den Mitteln kann dabei 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 40 Gew.-% betragen.

Nach der Lehre der älteren deutschen Patentanmeldung P 43 19 578.4 können Alkalicarbonate auch durch schwefelfreie, 2 bis 11 Kohlenstoffatome und gegebenenfalls eine weitere Carboxyl- und/oder Aminogruppe aufweisende Aminosäuren und/oder deren Salze ersetzt werden. Im Rahmen dieser Erfindung ist es dabei bevorzugt, daß ein teilweiser bis vollständiger Austausch der Alkalicarbonate durch Glycin bzw. Glycinat erfolgt.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbe-

sondere 10 bis 20 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat eingesetzt wird.

Da die erfindungsgemäß eingesetzten acetylierten Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze auch die Wirkung eines Bleichaktivators aufweisen, ist es in den meisten Fällen nicht zwingend erforderlich, zusätzliche Bleichaktivatoren einzusetzen. Lediglich in den Fällen, in denen die acetylierten Hydroxycarbonsäuren nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von maximal 10, vorzugsweise von maximal 5 Gew.-%, in den Mitteln enthalten sind, kann es von Vorteil sein, wenn die Mittel zusätzliche Bleichaktivatoren der herkömmlichen Art enthalten. Beispiele hierfür sind mit H_2O_2 organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Mittel an Bleichaktivatoren liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%. Vorteilhafterweise kann der Gehalt an zusätzlichen Bleichaktivatoren auf maximal 5 Gew.-% begrenzt werden. Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren sind N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin (TAED) und 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (DADHT).

Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C_{18}-C_{24}-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis und Streptomyces griseus gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus Bacillus lentus gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Als Stabilisatoren insbesondere für Perverbindungen und Enzyme kommen die Salze von Polyphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) in Betracht.

Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2-Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure (H_3BO_3), der Metaborsäure (HBO_2) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure $H_2B_4O_7$).

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden,

z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische sowie Polyvinylpyrrolidon, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Weitere geeignete Inhaltsstoffe von maschinellen Geschirrspülmitteln werden beispielsweise in den älteren deutschen Anmeldungen P 42 32 170.0 und P 43 15 397.6 beschrieben, auf deren Offenbarung an dieser Stelle ausdrücklich verwiesen wird.

Das Schüttgewicht der bevorzugten granularen Mittel beträgt im allgemeinen 300 bis 1200 g/l, insbesondere 500 bis 1100 g/l. Ihre Herstellung kann nach jedem der bekannten Verfahren wie Mischen, Sprühtrocknen, Granulieren und Extrudieren erfolgen. Geeignet sind insbesondere solche Verfahren, in denen mehrere Teilkomponenten, beispielsweise sprühgetrocknete Komponenten und granulierte und/oder extrudierte Komponenten miteinander vermischt werden. Dabei ist es auch möglich, daß sprühgetrocknete oder granulierte Komponenten nachträglich in der Aufbereitung beispielsweise mit nichtionischen Tensiden, insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen, nach den üblichen Verfahren beaufschlagt werden. Insbesondere in Granulations- und Extrusionsverfahren ist es bevorzugt, die gegebenenfalls vorhandenen Aniontenside in Form eines sprühgetrockneten, granulierten oder extrudierten

Compounds entweder als Zumischkomponente in dem Verfahren oder als Additiv nachträglich zu anderen Granulaten einzusetzen. Ebenso ist es möglich und kann in Abhängigkeit von der Rezeptur von Vorteil sein, wenn weitere einzelne Bestandteile des Mittels, beispielsweise Carbonate, acetylierte Hydroxycarbonsäure bzw. deren Salze oder andere Inhaltsstoffe wie Zeolith und/oder Schichtsilikate, die gegebenenfalls kristallin sein können, nachträglich zu sprühgetrockneten, granulierten und/oder extrudierten Komponenten, die gegebenenfalls mit nichtionischen Tensiden und/ oder anderen bei der Verarbeitungstemperatur flüssigen bis wachsartigen Inhaltsstoffen beaufschlagt sind, hinzugemischt werden. Bevorzugt ist dabei ein Verfahren, bei dem die Oberfläche von Teilkomponenten des Mittels oder des gesamtem Mittels zur Reduzierung der Klebrigkeit der an Niotensiden reichen Granulate und/oder zu ihrer verbesserten Löslichkeit nachträglich behandelt wird. Geeignete Oberflächenmodifizierer sind dabei aus dem Stand der Technik bekannt. Neben weiteren geeigneten sind dabei feinteilige Zeolithe, Kieselsäuren, amorphe Silikate, Fettsäuren oder Fettsäuresalze, beispielsweise Calciumstearat, insbesondere jedoch Mischungen aus Zeolith und Kieselsäuren oder Zeolith und Calciumstearat besonders bevorzugt.

Beispiele

Beispiel 1: Calcium-Komplexierungsvermögen

Die Bestimmung des Calcium-Komplexiervermögens erfolgte potentiometrisch mit einer Calcium-sensitiven Elektrode der Firma Orion. Hierzu wurden zunächst in einem auf 30 °C thermostatisierten Glasgefäß 1 l Wasser von 30 °d (entsprechend 30 mg CaO/l) vorgelegt, diese Lösung mit Natronlauge auf pH 10 und mit Kaliumchlorid zur Simulierung eines für ein Waschmittel üblichen Elektrolytgehalts auf eine 0,08 molare Kaliumchlorid-Lösung eingestellt. Je 1 g der zu untersuchenden Substanzen wurden in 5 ml Ethanol gelöst und unter Rühren zu der Kaliumchlorid-Lösung hinzugegeben. Die Abnahme der Calciumhärte wurde mittels eines Computers als Funktion der Zeit bestimmt und der Wert der Resthärte 10 Minuten nach der Zugabe der Substanz zur vorgelegten Lösung ausgewertet. Aus der Differenz zwischen Ausgangshärte und Resthärte ergab sich die gebundene Härte pro g Substanz.

Es wurden folgende Ergebnisse ermittelt:

Tetraacetylgalactonsäure-γ-lacton	45 mg CaO / g Säure
Tetraacetylglucuronsäure	50 mg CaO / g Säure
Pentaacetylglucoheptonsäurelacton	57 mg CaO / g Säure
Octaacetyllactobionsäure	60 mg CaO / g Säure
zum Vergleich:	
Glucoheptonsäurelacton	11 mg CaO / g Säure
Lactobionsäure	18 mg CaO / g Säure
Galactonsäure-γ-lacton	19 mg CaO / g Säure
SORMAN(R) (vollacetyliertes Sorbitol-Mannitol-Gemisch; Handelsprodukt der Fa. Cerestar)	25 mg CaO / g Säure

Beispiel 2: Wirkung als Bleichaktivator

Entfärbungstest mit Rotwein bei 40 °C

Es wurde die Bleichwirkung einer Waschlösung der unten angegebenen Zusammensetzung und einer Härte von 16 °d mit einem pH-Wert 9 bzw 10 über die Abnahme der Farbintensität von mit Rotwein verschmutzten Textilien ermittelt:

0,5 g/l Alkylbenzolsulfonat
0,4 g/l C_{12}-C_{18}-Fettalkohol mit 5 Ethylenoxidgruppen (EO)
0,3 g/l Natriumsilikat (Na_2O : SiO_2 1:3,0)
2,0 g/l Natriumtripolyphosphat
2,0 g/l Perborattetrahydrat (Natriumsalz)
0,15 g/l Bleichaktivator.

Die Remissionsmessungen wurden bei 460 nm durchgeführt.

Es wurden folgende Ergebnisse ermittelt:

Bleichaktivator	% Entfärbung pH 9	pH10
Tetraacetylethylendiamin (TAED)	51	31
Tetraacetylgalactonsäure-γ-lacton	32	nicht bestimmt
Tetraacetylglucuronsäure	40	28
Pentaacetylglucoheptonsäurelacton	28	12

Zusätzlich zu der Builderwirkung besitzen die erfindungsgemäß eingesetzten Komponenten auch eine Bleichaktivatorwirkung, die zwar geringer ist als die von TAED, teilweise jedoch in derselben Größenordnung liegt.

Patentansprüche

1. Verwendung von teil- und/oder vollacetylierten Hydroxycarbonsäuren und/oder deren Salzen, welche gegebenenfalls in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxy-Gruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten, als Gerüststoffe in Wasch- oder Reinigungsmitteln.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die teil- und/oder vollacetylierten Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze zusätzlich als Bleichaktivatoren in bleichmittelhaltigen Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt werden.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Polyhydroxymonocarbonsäuren oder Polyhydroxydicarbonsäuren bzw. deren Salze mit mindestens 3, vorzugsweise mindestens 4 Hydroxy-Gruppen, die teilweise oder vollständig acetyliert sind, eingesetzt werden, wobei die vollacetylierten Verbindungen bevorzugt sind.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß vollacetylierte Hydroxycarbonsäuren eingesetzt werden, welche als Teilstruktur einen 5-Ring oder einen 6-Ring sowie eine Seitenkette mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen beinhalten.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als vollacetylierte Hydroxycarbonsäuren Octaacetyllactobionsäure, Pentaacetylglucoheptonsäurelacton, Tetraacetylglucuronsäure, Tetraacetylgalactonsäurelacton sowie vollacetyliertes Gluconsäurelacton eingesetzt werden.

6. Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend teil- und/oder vollacetylierte Hydroxycarbonsäuren und/oder deren Salze, welche gegebenenfalls in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxy-Gruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten, als Gerüststoffe mit der Maßgabe, daß das Mittel keine Peroxybleichmittel enthält.

7. Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend Peroxybleichmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es teil- und/oder vollacetylierte Hydroxycarbonsäuren und/oder deren Salze, welche gegebenenfalls in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxy-Gruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten, unter Ausschluß von acetylierten Gluconsäurelactone enthält.

8. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß es Polyhydroxymonocarbonsäuren oder Polyhydroxydicarbonsäuren bzw. deren Salze mit mindestens 3, vorzugsweise mindestens 4 Hydroxy-Gruppen, die teilweise oder vollständig acetyliert sind, enthält, wobei die vollacetylierten Verbindungen bevorzugt sind.

9. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es vollacetylierte Hydroxycarbonsäuren enthält, welche als Teilstruktur einen 5-Ring oder einen 6-Ring sowie eine Seitenkette mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen beinhalten.

10. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise bis 20 Gew.-% und insbesondere 1 bis 15 Gew.-% teil- und/oder vollacetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze enthält.

11. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es teil- und/oder vollacetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze als Substitut oder Teilsubstitut für Zeolithe, kristalline schichtförmige Natriumsilikate oder Phosphate enthält, wobei der Gehalt an acetylierten Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salzen oberhalb von etwa 20 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% liegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna al Application No
PCT/EP 95/00152

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C11D3/20 C11D3/39

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,A,38 21 417 (DISPO KOMMERZ AG HUENENBERG) 28 December 1989 see page 1, line 39 - line 60; claims	1,3,5,6, 9,11
A	DE,A,21 47 780 (KNAPSACK AG) 29 March 1973 see claims	1,6,11
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9346 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D16, AN 93-365523 & JP,A,05 271 696 (NIPPON CORN STARCH KK) , 19 October 1993	1,2
X	see abstract	7
A	EP,A,0 517 969 (AUSIMONT SPA) 16 December 1992 see claim 10; examples	1,2,7

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
7 June 1995	

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Grittern, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,92 16493 (BASF AG) 1 October 1992 see claims	1

1

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE-A-3821417	28-12-89	NONE		
DE-A-2147780	29-03-73	AT-B-	322712	10-06-75
		BE-A-	789134	22-03-73
		CA-A-	967447	13-05-75
		CH-A-	577450	15-07-76
		FR-A,B	2153449	04-05-73
		GB-A-	1392764	30-04-75
		NL-A-	7212867	27-03-73
		SE-B-	399717	27-02-78
		US-A-	3892674	01-07-75
EP-A-0517969	16-12-92	JP-A-	5209193	20-08-93
		US-A-	5401435	28-03-95
WO-A-9216493	01-10-92	DE-A-	4108626	17-09-92
		EP-A-	0576451	05-01-94
		JP-T-	6505721	30-06-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. les Aktenzeichen
PCT/EP 95/00152

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D3/20 C11D3/39

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE,A,38 21 417 (DISPO KOMMERZ AG HUENENBERG) 28.Dezember 1989 siehe Seite 1, Zeile 39 - Zeile 60; Ansprüche ---	1,3,5,6, 9,11
A	DE,A,21 47 780 (KNAPSACK AG) 29.März 1973 siehe Ansprüche ---	1,6,11
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9346 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D16, AN 93-365523 & JP,A,05 271 696 (NIPPON CORN STARCH KK) , 19.Oktober 1993	1,2
X	siehe Zusammenfassung ---	7
	-/--	

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zumVerständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
7.Juni 1995	12. 06. 95
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Grittern, A

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 517 969 (AUSIMONT SPA) 16.Dezember 1992 siehe Anspruch 10; Beispiele ---	1,2,7
A	WO,A,92 16493 (BASF AG) 1.Oktober 1992 siehe Ansprüche -----	1

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interna[illegible]les Aktenzeichen
PCT/EP 95/00152

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE-A-3821417	28-12-89	KEINE		
DE-A-2147780	29-03-73	AT-B-	322712	10-06-75
		BE-A-	789134	22-03-73
		CA-A-	967447	13-05-75
		CH-A-	577450	15-07-76
		FR-A,B	2153449	04-05-73
		GB-A-	1392764	30-04-75
		NL-A-	7212867	27-03-73
		SE-B-	399717	27-02-78
		US-A-	3892674	01-07-75
EP-A-0517969	16-12-92	JP-A-	5209193	20-08-93
		US-A-	5401435	28-03-95
WO-A-9216493	01-10-92	DE-A-	4108626	17-09-92
		EP-A-	0576451	05-01-94
		JP-T-	6505721	30-06-94